

## OEC の Kok サイクルに基づく [(XY)<sub>n</sub>Mn-O<sub>2</sub>-Mn(XY)<sub>n</sub>] (X,Y=H<sub>2</sub>O,OH,O)の分子構造

(三重大院工) ○勝田 雅志・三谷 昌輝・吉岡 泰規

[序]光化学系 II の酸素発生複合体(OEC)は、水 2 分子を酸素分子に変換する 4 電子酸化反応を触媒する。その触媒サイクルとして  $S_0$  から  $S_4$  の 5 状態を経て進行する Kok サイクル(図 1)が提案されている。Kok サイクルの各ステップにおいて、光エネルギーを吸収し電子を放出することで 1 電子当量ずつ酸化されていき、また  $S_0$  から  $S_1$ 、 $S_2$  から  $S_3$  の段階でプロトンを 1 つずつ、 $S_3$  から  $S_4$  への段階でプロトンを 2 つ放出し、最終ステップにおいて酸素分子を遊離するとされている。以前我々は  $(\text{H}_2\text{O})_4\text{Mn}-\text{O}_2-\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4$  に対し、Mn(II)、Mn(III)、Mn(IV) における電子状態を検討した。<sup>1)</sup> 本研究では、Mn(III)-O<sub>2</sub>-Mn(III)である系を  $S_0$  状態として、 $S_0$  状態から  $S_4$  状態に対し可能な分子構造を決定し、それらの電子状態の検討を行った。

[方法]分子モデルとして、OEC の反応活性中心の Mn-O<sub>2</sub>-Mn 部位に Mn が 6 配位となるように水分子を 8 個配位させた状態を  $S_0$ 、水分子のプロトンが放出されて OH となった状態を  $S_1$  と  $S_2$ 、さらにプロトンが放出されて Mn に O が配位した状態と、2 つの Mn に OH が 1 つずつ配位した状態を  $S_3$ 、プロトンが 2 つ放出されて O が 2 つ配位した状態を  $S_4$  とし、全ての構造パラメータを最適化した。検討した電子状態は 2 個の Mn の電子スピンの強磁性的に対を作った状態と反強磁性的に対を作った状態を対象とした。計算方法には非制限ハイブリッド型密度汎関数法(B3LYP 法)を、反強磁性状態には Broken Symmetry 法を使用し、基底関数として Mn には Ahlrichs の VDZ を、酸素と水素には 6-31G\*を用いた。すべての計算には計算プログラム Gaussian03 を用い、自然軌道解析を用いて電子状態を検討した。

[結果、考察] $S_0$  状態から  $S_4$  状態のそれぞれにおいて、高スピン状態(HS)および低スピン状態(LS)の最適構造を見い出した。図 2 に  $S_0$  状態から  $S_3$  状態における低スピン状態の構造を示す。高スピン状態の構造は低スピン状態の構造とはほとんど同じである。また、LS における Mn-Mn 距離は  $S_0$  状態と  $S_1$  状態では約 2.65 Å、 $S_2$  状態と  $S_3$  状態では約 2.71 Å となり、 $S_2$  状態と  $S_3$  状態では X 線の構造から報告されている 2.7 Å に近い値を示した。

表 1 に  $S_0$  状態から  $S_4$  状態における最適化構造の全エネルギー、 $\langle S^2 \rangle$ 、Mn-Mn 距離、スピン密度、交換相互作用  $J$  を示す。ここで  $C$  は全体の電荷、 $2S+1$  はスピン多重度を表している。 $S_0$  状態では、LS は HS より 7.5kcal/mol 低エネルギーであり、Mn のスピン密度から LS と HS 共に Mn(III)-O<sub>2</sub>-Mn(III)である。また、LS における  $\langle S^2 \rangle$  の値は 4.0078 であり、純粋な  $\langle S^2 \rangle = 0.0$  からずれており、反強磁性的スピン対が 4 組存在することを示しており、Mn(III)-

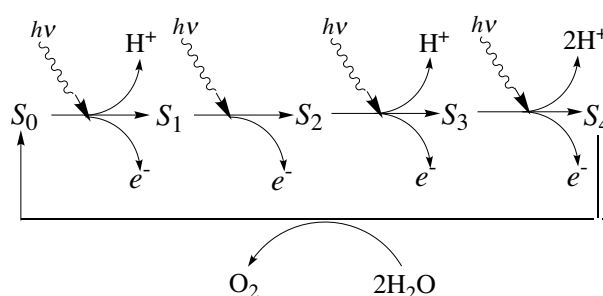


図1. 酸化状態に対するKokサイクル

O<sub>2</sub>-Mn(III)であることを支持している。S<sub>1</sub> 状態では、スピン密度と<S<sup>2</sup>>から Mn(IV)-Mn(III)であり、LS は HS より 5.1kcal/mol 低い。S<sub>1</sub> 状態から電子が 1 個失われた S<sub>2</sub> 状態では明らかに Mn(IV)-Mn(IV)である。

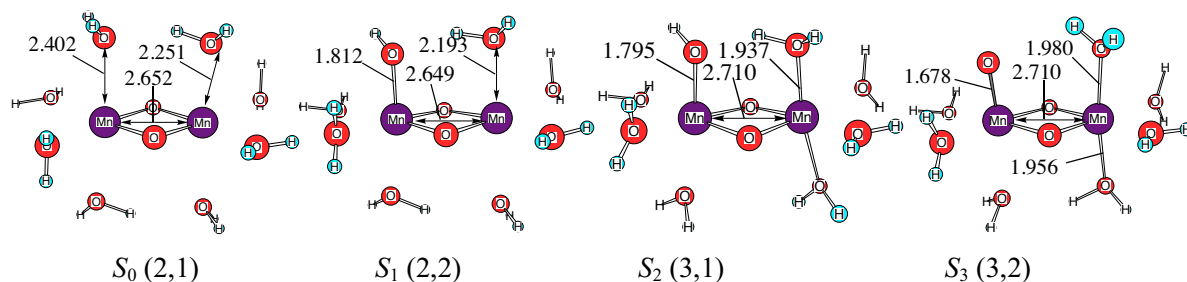


図 2. S<sub>0</sub> 状態から S<sub>3</sub> 状態の分子構造

次に、S<sub>3</sub> 状態では、S<sub>2</sub> 状態の左側の Mn に配位している OH のプロトンが放出された Mn-O 構造(図 2)と、左側の Mn に配位している H<sub>2</sub>O のプロトンが放出された Mn(OH)<sub>2</sub> 構造と、右側の Mn に配位している H<sub>2</sub>O のプロトンが放出された Mn(OH)O<sub>2</sub>Mn(OH)構造が考えられる。本要旨では左側の Mn に配位している OH のプロトンが放出された状態と、左側の Mn に配位している OH に OH がつながった状態(Mn-OH-OH)を述べる。LS では、後者の方が約 7.4kcal/mol 前者よりもエネルギーが低い。前者の Mn-O 構造では、表 1 の<S<sup>2</sup>>=3.5591 から 3 組の反強磁性電子スピン対があり、さらにスピン密度-2.891 と 2.759 から 2 個の Mn の 3 個の 3d 電子が反強磁性対となる Mn(IV)-Mn(IV)のように見えるが、実際は、Mn-O の酸素上に 1 個の不對電子が存在し、それが Mn の 3d 電子と反強磁性対を形成し、残りの 2 個の 3d 電子が H<sub>2</sub>O が配位した右側の Mn の 2 個の 3d 電子と反強磁性対を形成し、残った 1 個の 3d 電子が不對電子を形成している。Mn-O の構造は Mn の 3d 電子間の単純なスピнкаップリングである Mn(IV)↓↓↓-Mn(IV)↑↑↑ではなく、O↑-Mn(IV)↓↓↓-Mn(IV)↑↑↑である。Mn(III)-O<sub>2</sub>-Mn(III)を S<sub>0</sub> 状態として、Kok サイクルを追跡したが、すべての状態において安定な構造を見出すことができた。

表 1. S<sub>0</sub> 状態から S<sub>4</sub> 状態におけるエネルギー、<S<sup>2</sup>>、Mn-Mn 距離、スピン密度および交換相互作用 J

	(X,Y)	(C, 2S+1)		E <sub>tot</sub> (a.u.)	<S <sup>2</sup> >	R (Mn-Mn)	σ (Mn1)	σ (Mn2)	J (cm <sup>-1</sup> )
S <sub>0</sub>	(H <sub>2</sub> O,H <sub>2</sub> O)	(2,9)	HS	-3063.235875	20.0980	2.677	3.869	3.880	
	(H <sub>2</sub> O,H <sub>2</sub> O)	(2,1)	LS	-3063.247881	4.0078	2.652	3.814	-3.814	-158
S <sub>1</sub>	(OH,H <sub>2</sub> O)	(2,8)	HS	-3062.602923	15.8689	2.655	2.961	3.864	
	(OH,H <sub>2</sub> O)	(2,2)	LS	-3062.611032	3.7769	2.649	-2.799	3.878	-153
S <sub>2</sub>	(OH,H <sub>2</sub> O)	(3,7)	HS	-3062.055821	12.1613	2.700	3.009	2.930	
	(OH,H <sub>2</sub> O)	(3,1)	LS	-3062.058404	3.0776	2.710	3.012	-2.778	-73
S <sub>3</sub>	(O,H <sub>2</sub> O)	(3,6)	HS	-3061.373722	9.6187	2.695	2.864	2.922	
	(O,H <sub>2</sub> O)	(3,2)	LS	-3061.376971	3.5591	2.710	-2.891	2.759	-135
	(OH-OH,)	(3,8)	HS	-3061.379605	15.8874	2.689	2.915	3.907	
	(OH-OH,)	(3,2)	LS	-3061.388685	3.7498	2.700	-2.607	3.940	-174
S <sub>4</sub>	(MnO-OMn)	(2,7)	HS	-3060.651170	12.1466	2.557	2.854	2.855	
	(MnO-OMn)	(2,1)	LS	-3060.652595	3.1397	2.538	2.832	-2.933	-53

[引用文献]

1) M. Mitani, Y. Wakamatsu, T. Katsurada, and Y. Yoshioka, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 13895-13914 (2006).